

**ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE DEVELOPER**

Patent Number: JP11344837  
Publication date: 1999-12-14  
Inventor(s): NOMURA MINORU;; ITO TAKAYUKI;; TAKAYANAGI HITOSHI;; ITOTANI KAZUO  
Applicant(s): DAINIPPON INK & CHEM INC  
Requested Patent: ☐ JP11344837  
Application Number: JP19990052782 19990301  
Priority Number(s):  
IPC Classification: G03G9/09; G03G9/087; G03G9/097; G03G9/08; G03G9/113  
EC Classification:  
Equivalents:

---

**Abstract**

---

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To realize drastic reduction in the consumption of a toner per page as well as to have the image quality of a copying machine and a printer improved.

**SOLUTION:** This developer consists of a spherical toner contg. a bonding resin and a colorant and having about 1-6  $\mu$ m volume average particle diameter and a resin coated carrier, having 20-150  $\mu$ m volume average particle diameter. The colorant content of the toner is 8-20 wt.% of the total weight of the bonding resin and the colorant when the colorant is carbon black, and the colorant content is 3-20 wt.% when the colorant is an org. pigment.

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-344837

(43) 公開日 平成11年(1999)12月14日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	F I	
G 0 3 G	9/09	G 0 3 G	9/08
	9/087		3 6 1
	9/097		3 3 1
	9/08		3 4 6
	9/113		3 7 4
			3 7 5
審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 13 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願平11-52782	(71) 出願人	000002886 大日本インキ化学工業株式会社 東京都板橋区坂下3丁目35番58号
(22) 出願日	平成11年(1999)3月1日	(72) 発明者	野村 実 埼玉県北足立郡伊奈町栄5-207-14
(31) 優先権主張番号	特願平10-86013	(72) 発明者	伊東 孝之 東京都大田区東糀谷3-3-6-102
(32) 優先日	平10(1998)3月31日	(72) 発明者	高柳 均 埼玉県大宮市植竹町1-362-6-406
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(72) 発明者	糸谷 一男 埼玉県浦和市前地3-11-15-201
		(74) 代理人	弁理士 高橋 勝利

(54) 【発明の名称】 静電荷像現像剤

(57) 【要約】

【課題】複写機やプリンターの画像品質を向上させるとともに、ページ当たりのトナー消費量の大幅低減を実現する。

【解決手段】体積平均粒径1～6 $\mu$ m程度の球形トナーであって、着色剤の含有量が結着樹脂と着色剤の合計重量に対して、着色剤がカーボンブラックのときは8～20重量%、着色剤が有機顔料のときは3～20重量%であるような球形トナーと、体積平均粒径20～150 $\mu$ mの樹脂コートキャリアーとから成る新規な現像剤を提供し、さらに、該現像剤で用いられるトナー粒子の、重合法、乳化法による好適な製法を提供する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】結着樹脂と着色剤を含有する球形ブラックトナーと樹脂コートキャリアーからなる静電荷像現像剤において、該球形トナーの体積平均粒径が $1\sim6\mu\text{m}$ であり、該着色剤がカーボンブラックであってその含有量が結着樹脂と着色剤の合計重量に対し $8\sim20$ 重量%であり、該キャリアーの体積平均粒径が $20\sim150\mu\text{m}$ であることを特徴とする静電荷像現像剤。

【請求項2】結着樹脂と着色剤を含有する球形カラートナーと樹脂コートキャリアーからなる静電荷像現像剤において、該球形トナーの体積平均粒径が $1\sim6\mu\text{m}$ であり、該着色剤が有機顔料であってその含有量が結着樹脂と着色剤の合計重量に対し $3\sim20$ 重量%であり、該キャリアーの体積平均粒径が $20\sim150\mu\text{m}$ であることを特徴とする静電荷像現像剤。

【請求項3】着色剤が結着樹脂に内包され、球形トナーの平均円形度が $0.97$ 以上である請求項1、2記載の静電荷像現像剤。

【請求項4】球形トナーが $50\%$ 体積粒径/ $50\%$ 個数粒径が $1.25$ 以下で、かつ $84\%$ 体積粒径/ $16\%$ 体積粒径の平方根が $1.25$ 以下という粒度分布を有する請求項1、2あるいは3記載の静電荷像現像剤。

【請求項5】球形トナーの結着樹脂がポリエステル樹脂である請求項1、2、3あるいは4記載の静電荷像現像剤。

【請求項6】球形トナーが疎水性シリカと疎水性酸化チタンが外添された負極性トナーである請求項1、2、3あるいは4記載の静電荷像現像剤。

【請求項7】球形トナーが着色剤と非水溶性の結着樹脂を必須成分とする混合物と、水性媒体とを混合し、乳化させて球形着色粒子を形成後、液媒体中に分散している該粒子を乾燥粉体として取り出す方法で得られるトナー粒子である請求項1、2、3あるいは4記載の静電荷像現像剤。

【請求項8】球形トナーが着色剤を分散させた重合性モノマーを、液媒体中で重合させて球形着色粒子を形成後、液媒体中に分散している該粒子を乾燥粉体として取り出す方法で得られるトナー粒子である請求項1、2、3あるいは4記載の静電荷像現像剤。

【請求項9】樹脂コートキャリアーが、シリコン樹脂がコートされた略球形の樹脂コートキャリアーである請求項1、2、3あるいは4記載の静電荷像現像剤。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真方式の複写機やプリンターなどに於ける、静電荷像現像に使用するのに好適な新規な二成分現像剤に関する。

## 【0002】

【従来の技術】現状の電子写真方式の複写機やプリンターの画質は、平版印刷や銀塩写真などに比べると格段に

劣り、現像剤の構成成分であるトナーおよびキャリアーをはじめ画像形成装置などで種々の改良努力がなされている。

【0003】トナーの面からは、解像度などの画像品質を向上させる手段として、近年、ますます小粒径化が重要となり種々技術開発が行われている。しかしながら、現在市販されている静電荷像現像用の粉体トナーの大部分が体積平均粒径 $8\sim13\mu\text{m}$ 程度であり、最も小粒径なもので $7\mu\text{m}$ 程度である（粒径の測定はコールターマルチサイザーによる）。このように画質の高解像度化に極めて有用であるトナーの小粒径化に関しては、現在のところ体積平均粒径で $7\mu\text{m}$ 前後に止まっており、それを大幅に上回るような小粒径トナーの商業的な生産は行われていないし、そのようなトナーを使用する現像剤や現像装置の開発もあまりなされていないのが実状である。

【0004】粉体トナーは、その製法として、乾式法としては粉碎法があり、また湿式法としては重合法や、特開平5-66600号公報や特開平09-311502号公報などに記載されているいわゆる転相乳化法などがある。粉碎法によるトナーでは、現状の粉碎機を用いた工業的生産では体積平均粒径で $6\sim7\mu\text{m}$ 程度が小粒径化の限界といわれている。勿論 $5\mu\text{m}$ 程度の小粒径トナーも生産は可能であるが、コストアップになること、およびトナーの小粒径化に伴う摩擦帯電性や粉体流動性の悪化という問題があり実用的とはいえない。

【0005】重合法や乳化法などの湿式法では、粉体トナーの小粒径化は基本的には困難性はないといわれている。しかしながら、従来の湿式法トナーでは、上記のような通常の体積平均粒径（ $7\sim13\mu\text{m}$ 程度）を持った粉碎法トナーの置き換えを主たる開発あるいは生産目標にしていることなどから、体積平均粒径が $6\mu\text{m}$ 程度以下の小粒径トナーから成る静電荷像現像剤については余り検討されておらず、現在までのところ実用的な処方分は分かっていない。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、電子写真方式の複写機やプリンターの静電荷像現像に用いられる、体積平均粒径 $1\sim6\mu\text{m}$ 程度の小粒径球形トナーと体積平均粒径 $20\sim150\mu\text{m}$ の樹脂コートキャリアーから成る新規な現像剤を提供するものであり、これによって複写機やプリンターの画像品質の向上に加えて、ページ当たりのトナー消費量の大幅低減を図るものである。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、印刷画像の濃度、解像度、階調性等に優れた静電荷像現像に使用する二成分現像剤を開発すべく鋭意検討を重ねた結果、二成分現像剤として小粒径で高顔料濃度の球形トナーを用い、これに一定範囲の粒径のキャリアーを組み合わせる

ことによって、画像品質に優れ、且つ印刷紙1枚当たりのトナー消費量を大幅に低減できることを見出した。またさらに、そのような二成分現像剤に用いられるトナー粒子を製造するのに好適である、乳化法や重合法の具体的な製造方法を見出して、本発明を完成した。

【0008】発明者らは、二成分現像剤に於ける画像品質の向上を目指して鋭意検討を重ねた結果、特定範囲量の着色剤を含有した、体積平均粒径が $1\sim 6\mu\text{m}$ 、より好ましくは $2\sim 6\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $3\sim 6\mu\text{m}$ の球形トナーと、体積平均粒径が $20\sim 150\mu\text{m}$ 、より好ましくは $20\sim 120\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $20\sim 80\mu\text{m}$ の樹脂コートキャリアーから成る現像剤を用いることにより、画像品質の格段の向上に加えて、印刷紙1ページ当たりのトナー消費量を大幅に低減できることを見いだした。

【0009】このような黒色現像剤としては、着色剤がカーボンブラックで、該カーボンブラックの含有率が $8\sim 20$ 重量%である球形トナーを用いることで、画像の解像度や階調性に加えて、画像濃度を高い水準で実現出来ることを見だし、結着樹脂としてはスチレン（メタ）アクリル樹脂あるいはポリエステル樹脂を使用するのが好適であり、特にスチレン（メタ）アクリル樹脂を用いると定着性に優れることを見いだした。

【0010】また、シアン、マゼンタ、イエローのカラー現像剤としては、着色剤が有機顔料で、該有機顔料の含有率が $3\sim 20$ 重量%である球形トナーを用いることで、優れた画像品質を実現出来ることを見出し、結着樹脂としてはスチレン（メタ）アクリル樹脂あるいはポリエステル樹脂を使用するのが好適であり、特にポリエステル樹脂を用いると、色相や光沢などに格別の効果を発揮することを見出した。

【0011】また発明者らは、平均円形度（（粒子投影面積と同じ面積の円の周長）／（粒子投影像の周長）で定義される円形度の平均値）が $0.97$ 以上で、着色剤が結着樹脂に内包されていることを特徴とする粉体トナーを用いることによって、上記現像剤の条件をさらに容易に達成でき、画像品質が向上することを見いだした。これは、真球度の高い球形で、しかも小粒径のトナーを用いることによって、感光体上に均一に薄いトナー層を形成することができるからである。

【0012】さらに発明者らは、 $50\%$ 体積粒径／ $50\%$ 個数粒径が $1.25$ 以下で、かつ $84\%$ 体積粒径／ $16\%$ 体積粒径の平方根が $1.25$ 以下、という粒度分布を有することを特徴とする球形トナーを使用することによって、さらに画像品質を向上させることが出来ることを見いだした。

【0013】さらにまた、疎水性シリカと疎水性酸化チタンを併せて外添した上記球形トナーを用いることによって、現像剤の性能を一層向上できることを見いだした。これは、このようなトナーを用いることによって、

トナーの重要な基本的特性である帯電性や流動性を著しく改良できるからである。

【0014】さらにまた発明者らは、着色剤と非水溶性の結着樹脂を必須成分とする混合物と、水性媒体（水あるいは水を主成分とする液媒体）とを混合し、乳化させて球形着色粒子を形成後、液媒体中に分散している該粒子を乾燥粉体として取り出す方法で得られる粉体トナー、もしくは、着色剤を分散させた重合性モノマーを、液媒体中で重合させて球形着色粒子を形成後、液媒体中に分散している該粒子を乾燥粉体として取り出す方法で得られる粉体トナーを用いることによって、本発明の静電荷現像剤に適合したトナー粒子を容易に得ることが出来ることを見出した。

【0015】さらにまた本発明者らは、本発明の現像剤に用いるキャリアーとしては、トナーが小粒径であることから、小粒径で球形あるいは略球形のものが望ましく、具体的には体積平均粒径 $20\sim 150\mu\text{m}$ 、より好ましくは $20\sim 120\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $20\sim 80\mu\text{m}$ であって、樹脂コートされたもの、特にシリコン樹脂コートされたものが好適であることを見いだした。

【0016】以下に本発明に至った経緯と発明の詳細について述べる。

【0017】一般的に平版印刷の方が電子写真法による印刷よりも画像品質が優れていると言われており、その原因としては、平版印刷法での被印字体上のインキ層の画素子の粒径はサブミクロンで、インキ層の厚みは $0.5$ ミクロン程度であるが、粉体トナーを用いる電子写真法印刷での被印字体上のトナー層の画素子の粒径は $7\sim 13$ ミクロン程度で、トナー層の厚みは $10\sim 20$ ミクロン程度であることが挙げられている。このような観点から、本発明者らは、静電荷現像剤のトナー粒子径を従来よりも格段に小さくし、またトナー層の厚みを従来よりも格段に薄くすれば、電子写真法印刷の画像品質を向上させ、平版印刷に近づけることができると考えた。

【0018】そこで本発明者らは、先ず小粒径にしても十分な粉体流動性や帯電性を確保するには、トナー形状は球形が好ましいと考え、小粒径にして球形の粉体トナーの組成・特性および製法を検討し、好適な粉体トナーを見いだすとともに、そのようなトナーを安定製造できる手法を開発し、さらにそのトナーを用いて画像の品質を格段に向上することが可能な現像剤を見出した。

【0019】本発明者らが見いだした小粒径トナーは体積平均粒径が $1\sim 6\mu\text{m}$ 、より好ましくは $2\sim 6\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $3\sim 6\mu\text{m}$ であって、かつ球形である。このようなトナーを用いることによって、感光体上に均一で薄いトナー層が形成され、被印字体上のトナー層が薄くなり、結果として1ページ当たりのトナー消費量が大幅に削減される。

【0020】さらにトナー粒子の平均円形度を $0.97$ 以上の真球度の高い球形とすることによって、感光体上

に均一に薄いトナー層をより形成しやすくなるため、さらに画質を向上させることができる。またこのような真球に近いトナー粒子を用いることによりトナー粒子の小粒径化に伴う流動性低下を防ぐことが出来る。

【0021】一方、トナーを小粒径化し、被印字体上のトナー量を減少させると、画像の濃度低下が起こりやすい。そこでトナーの着色剤含有率を増加させて、必要な画像濃度を確保する必要がある。

【0022】従って、本発明が対象とする1～6 $\mu$ mという小粒径トナーで十分な印刷画像濃度を得るには、トナー中の顔料濃度をある範囲に設定することが不可欠であり、市販の普通サイズ(7 $\mu$ m～13 $\mu$ m程度)のトナーよりも高い着色剤濃度にする必要がある場合がある。

【0023】本発明の1～6 $\mu$ mの粉体トナーでは、着色剤にカーボンブラックを用いた黒色トナーにおいては、該カーボンブラックを結着樹脂と着色剤の合計重量に対し8重量%以上、更に望ましくは9重量%以上含有させる必要がある。カーボンブラック含有率の上限は、定着性などの熱的物性や良好な帯電性を保持するために20重量%であり、より好ましくは15重量%程度である。また、着色剤に有機顔料を用いたカラートナーに於いては、結着樹脂と着色剤の合計重量に対し3重量%以上、より望ましくは4重量%以上、さらに望ましくは5重量%以上含有させる必要がある。有機顔料含有率の上限は、良好な色相や透明性、定着性、帯電性などを保持するため、20重量%であり、より好ましくは10重量%程度である。

【0024】本発明で使用するトナーの結着樹脂は特に限定されるものではないが、スチレン(メタ)アクリル樹脂あるいはポリエステル樹脂が本発明の効果を十分に発揮できて好ましい。スチレンアクリル樹脂を用いると優れた定着性の確保が容易であり、またポリエステル樹脂を用いると優れた発色性や光沢が得られる。現像剤の使用目的によって最適な結着樹脂を選定することが望ましい。

【0025】粉碎法による粉体トナーを小粒径化してゆく場合には、体積平均粒径が6 $\mu$ m程度から、急激に粉碎エネルギーコストが増大するだけでなく、得られるトナー粒子の形状が不定形であるため、得られるトナーの摩擦帯電性や粉体流動性が悪化する。これが6 $\mu$ m程度以下の小粒径トナーを実用化する上での大きな問題点である。

【0026】しかしながら、トナーの小粒径化による粉体流動性の低下は、トナーの粒子形状を球形化することにより大きく改善でき、本発明が対象とする1～6 $\mu$ mの小粒径トナーでは平均円形度0.97以上が好適である。この平均円形度は、トナー粒子のSEM(走査型電子顕微鏡)写真を撮影し、それを測定し計算することなどによっても求められるが、東亜医用電子(株)製フロ

ー式粒子像分析装置FPIP-1000を使用すると容易に測定できる。

【0027】一方、小粒径化による帯電性の悪化に関しては、含有する着色剤やその他の添加物(通常ワックスや帯電制御剤など)の一部がトナー粒子表面に露出することに主たる原因があるものと本発明者らは推察している。即ち、着色剤等の含有率(重量%)が同じであっても、小粒径化によりトナー粒子の表面積が増大し、トナー粒子表面に露出する着色剤等の比率が増大し、その結果、トナー粒子表面の組成が大きく変化し、トナー粒子の摩擦帯電性能が大きく変わり、制御が難しくなるわけである。

【0028】トナーを小粒径化しても摩擦帯電性能を良好に保持するには、着色剤等がトナー粒子表面に露出しないようにすること、即ち着色剤等がトナー粒子に内包されるトナー構造にすることが有効である。

【0029】トナー粒子表面に着色剤や帯電制御剤、ワックス等が露出していないことは、例えば粒子の断面をTEM(透過型電子顕微鏡)で観察することにより容易に判定できる。より具体的には、トナー粒子を樹脂包埋してミクロトームで切断した断面を、必要ならば酸化ルテニウム等で染色し、TEMで観察すると、着色剤等が粒子に内包されているかどうかは明瞭に分かる。

【0030】上記のような着色剤等がトナー粒子に内包された1～6 $\mu$ mの小粒径球形トナーは、理論的には、粉碎法で作った不定形の粒子を樹脂で表面処理するなどして球形化することによっても得ることは可能であるが、製造の容易さやコスト等から、重合法や乳化法などのような湿式法によって作るのが实际的であり好適である。とりわけ、乳化法は、結着樹脂の種類を幅広く変えても粒度分布の良好な球形着色粒子が形成でき、また顔料濃度のアップが容易であることなどから、本発明の粉体トナーの製法として特に好適である。

【0031】またこのような方法を用いたほうが、以下に述べるようなトナーの粒度分布もシャープなものであるので、画像品質の向上への効果がより大きくなる。

【0032】トナー粒子の粒度分布も帯電性能に影響を与え、特に本発明が対象とする小粒径トナーでは、現在商品化されている7～13 $\mu$ m程度のトナーよりもよりシャープな粒度分布が好適である。即ち、本発明の対象である体積平均粒径が1～6 $\mu$ mの粉体トナーに於いては、コールタマルチサイザーによる測定で、50%体積粒径/50%個数粒径が1.25以下、特に好ましくは1.20以下で、かつ84%体積粒径/16%体積粒径の平方根が1.25以下の粒度分布を有することがさらに良好な帯電性を発現し、カブリの無い高品質な印刷画像を得るために重要な要件である。

【0033】さらに、トナー表面に添加して使用する無機酸化物微粒子の種類や量を適切に選択することによっても、小粒径トナーの摩擦帯電性および粉体流動性をさ

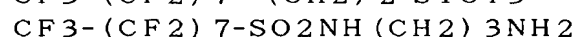
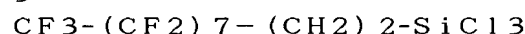
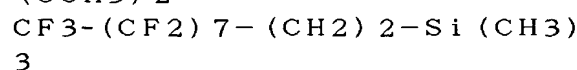
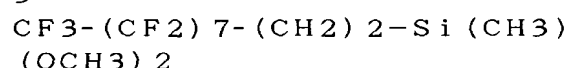
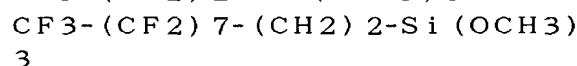
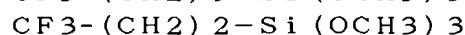
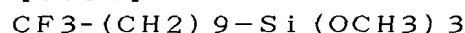
らに向上することができる。本発明に使用できる無機酸化物微粒子としては、5～100nmの一次粒子径を有するシリカ、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化アンチモン、酸化マグネシウムなどが挙げられる。これらは単独使用でも二種以上の併用でも良い。またこれらの金属酸化物微粒子が、酸化スズ・アンチモンでドーパされた酸化チタンのように、導電性等付与のために予め別な無機物処理を施されたものであってもよい。

【0034】これらの内でも負極性トナーとしては、一次粒子径が5～50nm程度の疎水性処理されたシリカ及び酸化チタンを併用するのが特に好適である。トナー用の疎水性シリカは多数市販されており、それらの中から目的に応じて選択し使用するのが実用上好都合である。

【0035】疎水性の酸化チタンとしては、トリフルオロメチル基含有の有機化合物で表面処理されたものが、帯電の環境安定性および立ち上がり性（飽和帯電量に到達する速度および帯電の均一性）の点で、負極性トナーに用いる場合特に好適である。

【0036】トリフルオロメチル基含有の有機化合物とは、分子構造中に少なくとも一CF<sub>3</sub>基を有する有機化合物（ポリマーを含む）で、パーフルオロアルキルアクリレート樹脂やパーフルオロアルキル基含有のアルコキシシラン、アルキルシランあるいはクロロシラン化合物などが好適であり、例えば以下のような化合物があげられる。

【0037】



また具体的な製品例としては、デイクガードNH-15（大日本インキ化学工業製のCF<sub>3</sub>-(CF<sub>2</sub>)<sub>7</sub>-基含有アクリレート樹脂のトルエン分散液）などが挙げられる。

【0038】これらトリフルオロメチル基含有の有機化合物による酸化チタン微粒子への表面処理は、該有機化合物をトルエンやアルコール系などの有機溶剤に溶解し、酸化チタン微粒子と十分に混合してから、有機溶剤を蒸留等の方法で除去後、加熱処理し解砕するなどの方法で行うことができる。

【0039】トリフルオロメチル基含有の有機化合物の金属酸化物微粒子へ表面処理量としては、金属酸化物微

粒子に対し5～30重量％程度が好適である。外添量と同じならば、該有機化合物の金属酸化物微粒子への表面処理量が多くなるにつれ、トナーの帯電量は増大する傾向があるので、用途に応じてこの表面処理量を調節することが好ましい。

【0040】これらトリフルオロメチル基含有の有機化合物は、トリフルオロメチル基の表面エネルギーが極度に低いために強い撥水性を発現するとともに、摩擦により大きな陰性となる性質を有することからトナーのマイナス帯電性を顕著に高める作用を発揮する。そのために、トリフルオロメチル基含有の有機化合物で表面処理された酸化チタン微粒子が外添されたトナーは、環境安定性および帯電の立ち上がり性が格段に向上するわけである。

【0041】これら無機酸化物微粒子の添加量としては、粉体トナーの使用目的によって異なるが、一般的にトナー粒径の小さいもの程、添加量を多くすることが好ましい。本発明の1～6μmトナー粒子では、トナー粒子に対し各酸化物を0.3～3重量％の量を外添するのが好適である。

【0042】これらの外添は、ヘンシェルミキサーやハイブリダイザーなどを用いて公知慣用の方法で行えばよく特に限定はない。先ずトリフルオロメチル基含有の有機化合物で処理された酸化チタン微粒子を外添し、次いで疎水性シリカ微粒子を外添するという二段階に分けて行う方法でも、該酸化チタン微粒子と疎水性シリカ微粒子を混合して一度に外添する方法でもよい。

【0043】以上に述べたような、体積平均粒径が1～6μmで、一定範囲の着色剤濃度を有する球形トナー（好ましくは一定範囲の粒度分布を有し、また疎水性無機酸化物が外添されている）と、20～150μmの樹脂コートキャリアーとを組み合わせた現像剤を用いると、画像品質の向上のみならず、印刷紙1枚当たりのトナー消費量の大幅な低減にもつながるという格別顕著な効能が発揮される。特に、シアン、マゼンタ、イエロー、ブラックの4色の現像剤を使うフルカラー画像に於いて、画像品質の向上が顕著となる。

【0044】以下に、これら本発明の画像形成方法で用いるトナーの好適な組成や製法について、その詳細を述べる。

【0045】本発明の粉体トナーに使用される着色剤としては、特に制限はなく、従来、電子写真用トナー等で使用されてきた着色剤を用いることができ、顔料が好ましく、以下のようなものが例示できる。

【0046】ブラックトナー用顔料としては、例えば、カーボンブラック、磁性体、あるいは以下の有彩色顔料を黒色となる様に調製したものを使用することが出来るが、カーボンブラックが好適である。

【0047】イエロートナー用顔料としては、例えば、アゾ顔料（C. I. Pigment Yellow 1,

3, 17, 74, 81, 83, 93, 94, 95, 128)、イソインドリノン顔料(C. I. Pigment Yellow 109, 110)、アントラキノン顔料(C. I. Pigment Yellow 147)等が挙げられる。

【0048】マゼンタトナー用顔料としては、例えば、キナクリドン顔料(C. I. Pigment Red 202, 206, 207, C. I. Pigment Violet 19)、アゾ顔料(C. I. Pigment Red 2, 4, 5, 23, 38, 48, 57, 63, 166, 112, 144, 185, 213, 220, 221)、アントラキノン顔料(C. I. Pigment Red 177)、ペリレン顔料(C. I. Pigment Red 224)、チオインジゴイド顔料(C. I. Pigment Red 88)、ジクトピロピロール顔料(C. I. Pigment Red 254)、ジオキサジン顔料(C. I. Pigment Violet 37)などが挙げられる。

【0049】シアントナー用顔料としては、例えば、フタロシアニン顔料(C. I. Pigment Blue 15, 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, C. I. Pigment Green 7)、アントラキノン顔料(C. I. Pigment Blue 60)、インディゴ顔料(C. I. Pigment Blue 66)、塩基染料レーキ顔料(C. I. Pigment Blue 1, 62)などが挙げられる。

【0050】本発明に使用するトナー粒子の乳化法による作り方は次のようである。着色剤と非水溶性の結着樹脂を必須成分とする混合物と、水性媒体とを混合し、乳化させて球形着色樹脂粒子を形成後、液媒体中に分散している該粒子を乾燥粉体として取り出し、必要あれば分級を行って粒度分布を整え、トナー粒子を作る。

【0051】この場合の着色剤と結着樹脂の混合物は、特開平5-66600に記載されているように、有機溶剤を使用して作っても良いし、また、特開平09-311502に記載されているように、有機溶剤を使用しないで加熱溶融する方法で作っても良い。

【0052】有機溶剤を使用する場合の好適な有機溶剤としては、例えばペンタン、ヘキサン、ヘプタン、ベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、石油エーテルなどの炭化水素類；塩化メチレン、クロロホルム、ジクロロエタン、ジクロロエチレン、トリクロロエタン、トリクロロエチレン、四塩化炭素などのハロゲン化炭化水素類；メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、n-アロピルアルコール、ブタノールなどのアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類、などが挙げられ、これらの二種以上を混合して用いてもよい。

【0053】前記結着樹脂としては、上記有機溶媒に可

溶か、あるいは加熱溶融できればよく、特に限定はないが、それ自体では水性媒体に分散せず乳化剤または分散安定剤を用いて初めて水性媒体に分散しうる非水溶性樹脂と、それ自体で水性媒体に分散しうる、自己水分散性を有する非水溶性樹脂とがある。

【0054】この様なトナー用の非水溶性樹脂としては、例えばスチレン系樹脂、(メタ)アクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂あるいはエポキシ系樹脂などがある。中でも、スチレン系モノマーと(メタ)アクリル酸エステルを必須成分として重合された、いわゆるスチレン(メタ)アクリル樹脂が好適である。本発明において、(メタ)アクリルには、メタアクリルとアクリルとを包含する。

【0055】前記樹脂としては、十分な機械的強度を発現するのに必要なレベルの分子量、通常重量平均分子量として3000~300000で、かつガラス転移温度が50~100℃であるものが好適である。

【0056】前記結着樹脂の中で、自己水分散性樹脂とは、中和によりアニオン型となりうる官能基を含有した樹脂で、それら親水性となりうる官能基の一部または全部が塩基で中和された、水性媒体の作用下で、乳化剤または分散安定剤を用いることなく安定した水分散体を形成できる樹脂をいう。

【0057】中和により親水性基となりうる官能基としては、例えば、カルボキシル基、リン酸基、スルホン酸基などのいわゆる酸性基が挙げられる。これら官能基を含有する樹脂としては、スチレン(メタ)アクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、エポキシ系樹脂などが挙げられる。この様な中でも、酸性基を有するスチレン(メタ)アクリル樹脂が好適に用いられる。

【0058】本発明で用いるのに好適な、中和により自己水分散性となりうるアニオン型スチレン(メタ)アクリル樹脂としては、スチレン系モノマーを必須成分として酸基を含有した(メタ)アクリル系重合性ビニル単量体類と、この酸基を含有した重合性ビニル単量体類以外の、(メタ)アクリル酸エステルに代表される重合性ビニル単量体を、ラジカル開始剤存在下でラジカル重合させて得られるものが使用できる。それを得るための重合反応は、溶液重合でも、懸濁、乳化重合でも適宜利用できる。

【0059】こうした酸基含有(メタ)アクリル系重合性単量体類としては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸モノブチル、マレイン酸モノブチルなどが挙げられる。

【0060】酸基含有重合性単量体類以外の重合性単量体類としては、例えば、

(1) スチレン系モノマー：スチレン、ビニルトルエン、2-メチルスチレン、n-ブチルスチレ

ンもしくはクロルスチレン、

【0061】(2) アクリル酸エステル：  
アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸イソ  
プロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチ  
ル、アクリル酸n-アミル、アクリル酸イソアミル、ア  
クリル酸n-ヘキシル、アクリル酸2-エチルヘキシ  
ル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸デシルもしく  
はアクリル酸ドデシル、アクリル酸2-クロルエチル、  
アクリル酸フェニル、アルファクロルアクリル酸メチ  
ル、

【0062】(3) メタクリル酸エステ  
ル：メタクリル酸メチル、メタクリル酸プロピル、メタ  
クリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタク  
リル酸n-アミル、メタクリル酸n-ヘキシル、メタク  
リル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸n-オクチ  
ル、メタクリル酸デシル、メタクリル酸ドデシル、メタ  
クリル酸2-クロルエチル、メタクリル酸フェニル、ア  
ルファクロルメタクリル酸メチル、

【0063】(4) アクリロニトリル、メ  
タアクリロニトリル、アクリルアミド等のアクリル酸も  
しくはメタクリル酸誘導体、

【0064】(5) ビニルエーテル：ビニ  
ルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソ  
ブチルエーテル、

【0065】(6) ビニルケトン：ビニル  
メチルケトン、ビニルヘキシルケトン、メチルイソプロ  
ペニルケトン、

【0066】(7) N-ビニル化合物：N  
-ビニルピロール、N-ビニルカルバゾール、N-ビニ  
ルインドール、N-ビニルピロリドン等を挙げることが  
できる。

【0067】また、中和により自己水分散性となりうる  
樹脂を得るに際し、溶液重合の場合には、汎用の有機溶  
剤を使用できる。具体的には、例えばトルエン、キシレ  
ンもしくはベンゼンの如き、各種の芳香族炭化水素；メ  
タノール、エタノール、プロパノールもしくはブタノ  
ールの如き、各種のアルコール類；セロソルブもしくはカ  
ルビトールの如き、各種のエーテルアルコール類；アセ  
トン、メチルエチルケトンもしくはメチルイソブチルケ  
トンの如き、各種のケトン類；酢酸エチルもしくは酢酸  
ブチルの如き、各種のエステル類；またはブチルセロソ  
ルブアセテートの如き、各種のエーテルエステルの類など  
の、いわゆる不活性溶剤である。

【0068】また、使用する重合開始剤としては、公知  
慣用の各種の有機過酸化物系の開始剤、アゾ系の開始剤  
が使用できる。具体的には、例えばベンゾイルパーオキ  
サイド、クメンヒドロパーオキサイド、t-ブチルハイ  
ドロパーオキサイド、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモ  
ニウム等の過酸化物、アゾビスイソブチロニトリル、ア  
ゾビスイソバレロニトリル等のアゾ系化合物が挙げられ

る。

【0069】中和により親水性基となりうるカルボキシ  
基含有アニオン型樹脂のカルボキシル基の含有量は、特  
に制限されるものではないが、スチレン系樹脂、(メ  
タ)アクリル系樹脂および好適なスチレン(メタ)アク  
リル樹脂においては、好ましくは酸価(樹脂1gを中和  
に必要なKOHのmg数)30~150である。

【0070】本発明に用いるトナーの結着樹脂として  
は、公知慣用のポリエステル系樹脂が使用できるが、そ  
れは多価アルコールと、多塩基酸又はそのエステル形成  
性誘導体とを反応させたものが使用できる。

【0071】本発明で用いるトナーに好適なポリエス  
テル樹脂は、溶剤の存在下もしくは非存在下において原料  
の多塩基酸と多価アルコールとを触媒の存在下に脱水重  
縮合を行って製造できる。多塩基酸の一部は、そのエ  
ステル形成性誘導体のひとつである、そのメチルエステ  
ル化物を使用して脱メタノール重縮合を行ってもよい。

【0072】より具体的には、フタル酸の様な、芳香族  
ジカルボン酸又はそのエステル形成性誘導体を必須成分  
として反応させた芳香族ポリエステル系樹脂が好まし  
い。乳化法には、それに用いる溶剤に可溶な結着用樹脂  
を用いる。

【0073】使用する多塩基酸の例としては、例えばテ  
レフタル酸、イソフタル酸、無水フタル酸、無水トリメ  
リット酸、ピロメリット酸、ナフタレンジカルボン酸な  
どの芳香族カルボン酸類、無水マレイン酸、フマル  
酸、コハク酸、アルケニル無水コハク酸、アジピン酸な  
どの脂肪族カルボン酸類、シクロヘキサレンジカルボン酸  
などの脂環式カルボン酸類が挙げられる。これらの多塩  
基酸を1種又は2種以上用いることができる。

【0074】使用する多価アルコールの例としては、例  
えばエチレングリコール、プロピレングリコール、ブタ  
ンジオール、ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコ  
ール、グリセリンなどの脂肪族ジオール類、シクロヘキサ  
ンジオール、シクロヘキサンジメタノール、水添ビスフ  
ェノールAなどの脂環式ジオール類、ビスフェノールA  
のエチレンオキサイド付加物、ビスフェノールAのプロ  
ピレンオキサイド付加物などの芳香族系ジオール類が挙  
げられる。これらの多価アルコールの1種又は2種以上  
を用いることができる。

【0075】ポリエステル樹脂のガラス転移温度は50  
~75℃であるのが好ましく、より好ましくは55~7  
0℃である。ガラス転移温度が50℃未満であるとトナ  
ーとしての耐熱凝集性が不良となり、75℃を越えると  
定着性が不良となるので好ましくない。

【0076】ポリエステル樹脂の酸基の含有量は、上記  
の多塩基酸と多価アルコールの配合比と反応率により、  
ポリエステルの末端のカルボキシル基を制御することに  
よって調整することができる。あるいは多塩基酸成分と  
して無水トリメリット酸を使用することによってポリエ



ステルの主鎖中にカルボキシル基を有するものが得られる。ポリエステル系樹脂の酸基の含有量は、酸価1～30が好適である。

【0077】これらに用いられる塩基性の中和剤としては、特に限定はないが、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化カルシウム、炭酸ナトリウム、アンモニアなどの無機アルカリや、ジエチルアミン、トリエチルアミン、イソプロピルアミンなどの有機塩基が挙げられる。

【0078】結着樹脂である非水溶性樹脂として、前記した様なそれ自体で水に分散しない、即ち自己水分散性を有しない非水溶性樹脂を用いる場合には、樹脂溶液及び／又はそれと混合する水性媒体（水性媒体とは、水または水を主成分とした液媒体をいう）に、乳化剤及び／又は分散安定剤を添加して用いることが必要である。

【0079】その分散安定剤としては、水溶性高分子化合物が好ましく、例えばポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロースなどが挙げられる。

【0080】また乳化剤としては、例えばポリオキエチレンアルキルフェノールエーテル等のノニオン系、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム等のアニオン系、或いはカチオン系の各種界面活性剤が挙げられる。勿論、乳化剤の2種以上を併用してもよいし、分散安定剤の2種以上を併用してもよいし、乳化剤と分散安定剤とを併用してもよいが、分散安定剤を主体にして乳化剤を併用するのが一般的である。

【0081】この場合、乳化剤や分散安定剤を用いる場合には、その水性媒体中における濃度は、0.5～3重量％程度となる様にするのが適当である。更に、前述した中和することにより自己水分散性となりうる樹脂を使用する場合であっても、必要であれば、本発明の効果を損なわない限りにおいて、乳化剤及び／又は分散安定剤を使用してもよい。

【0082】本発明が対象とする球形着色樹脂粒子には、必要に応じて、含金属アゾ化合物やサリチル酸系金属錯体等の帯電制御剤や、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス、パラフィンワックスなどのワックス類を、結着樹脂に対し0.1～10重量％程度添加してもよい。

【0083】これらの添加剤や前記着色剤の添加については、有機溶剤を用いる場合には、結着樹脂の有機溶媒溶液にこれらを添加後、ボールミルや連続式ビーズミルのような一般的な混合・分散機を用いて十分に粉碎・混合させるなどの方法で行えばよく、有機溶剤を使用しない場合には、結着樹脂、着色剤、添加剤などをニーダー、二本ロールあるいは二軸押出機などで十分に混練して行えば良い。

【0084】この様にして乳化により得られた球形着色樹脂粒子の分散液は、有機溶剤を用いた場合には、蒸留

等の手段により先ず有機溶媒を除去してから、水性分散液を濾過等の手段で濾別して、粒子を乾燥することにより、原体粒子を得る。乳化剤や分散安定剤を用いて得た着色樹脂微粒子は、より十分に洗浄して用いることが好ましい。

【0085】勿論、結着樹脂として、中和によりアニオン性の親水性基となる、酸性基を有する非水溶性樹脂を、塩基性中和剤で中和して得た自己水分散性樹脂を用いて樹脂粒子を得る場合においては、有機溶剤を予め除去した後、例えば塩酸、硫酸、燐酸、酢酸、砒酸などの酸性中和剤で逆中和処理を行い、該粒子の親水性を低下させてから、濾別乾燥するという方法を採用することが好ましい。

【0086】前記乾燥は、公知慣用の方法がいずれも採用できるが、例えばトナー粒子が熱融着や凝集しない温度で、常圧下又は減圧下で乾燥してもよいし、凍結乾燥するという方法も挙げられる。また、スプレードライヤー等を用いて、水性媒体からのトナー粒子の分離と乾燥とを同時に行うという方法もある。トナー粒子が熱融着しない温度で加熱しながら減圧下で粉体を攪拌して乾燥する方法や、加熱した空気流によって乾燥する方法などが効率的で好ましい。

【0087】トナー粒子の粒度分布を整えるために、粗大粒子や微細粒子を除去するための分級が必要な場合には、トナー用等に市販されている一般的な乾式分級機を用いて公知慣用の方法で行ってもよいし、粒径による沈降性の違いを利用して、球形着色粒子の水スラリーを遠心分離機を用いて分級する方法で行っても良い。また、粗大粒子の除去は、球形着色粒子の水スラリーをフィルターを使って濾過することによっても行える。

【0088】本発明に使用するトナーの重合法による作り方は次のようである。着色剤を分散させた重合性モノマーを、液媒体中で重合させて球形着色樹脂粒子を形成後、液媒体中に分散している該粒子を乾燥粉体として取り出し、必要あれば分級を行って粒度分布を整え、トナーを作る。

【0089】具体的には、例えば分散安定剤や乳化剤の存在下に、着色剤と、結着樹脂を形成しうる反応性モノマーとを液媒体中に懸濁もしくは乳化分散させ、重合開始剤の存在下、攪拌しながら、ラジカル重合によるポリマー化反応を行って、球形の、結着用樹脂中に着色剤を内包したトナー粒子の水性分散液を得ることができる。

【0090】上記したラジカル重合性単量体としては、具体的には、例えばスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、クロロスチレン、ビニルスチレン等のスチレン類、エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン等のモノオレフィン類、酢酸ビニル、プロピオンビニル、酪酸ビニル、安息香酸ビニル等のビニルエステル類、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリ

ル酸オクチル、アクリル酸ドデシルアクリル酸フェニル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチルメタクリル酸ブチル、メタクリル酸ドデシル等の $\alpha$ -メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル類、エチレングリコールモノアクリレート、プロピレングリコールモノアクリレート、テトラメチレンエーテルグリコールモノアクリレート等のグリコールモノ(メタ)アクリル酸エステル、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルブチルエーテル等のビニルエーテル類、ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、ビニルアロペニルケトン等のビニルケトン類等のアクリルモノマーが挙げられ、これらは、それぞれ単独で、もしくは二種類以上を組み合わせて使用することができる。

【0091】前記した結着樹脂を構成する単量体組成は、重合体のガラス転移温度が50～80℃となる様に調製される。

【0092】必要に応じて、少量の、2つ以上のエチレン性不飽和二重結合を有する反応性モノマーをそれに併用しても良い。2つ以上のエチレン性不飽和二重結合を有する反応性モノマーとしては、例えばブタジエン、イソプレン等の共役ジエン、ジビニルベンゼン、ビスフェノールAアルキレンオキシサイド付加物のジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0093】このような樹脂を製造するのに使用される重合開始剤としては、勿論、通常の油性又は水溶性のものが使用できるが、例えば過酸化ベンゾイル、ジ-tert-ブチルペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、tert-ブチルペルオキシドもしくは2-エチルヘキサノエートの如き、各種の過酸化物；またはアゾビスイソブチロニトリルもしくはアゾビスイソバレロニトリルの如き、各種のアゾ化合物などを挙げることができる。

【0094】懸濁重合に際しては、重合に用いる液媒体に不溶かつ単量体可溶の重合開始剤を必須として選択して用い、乳化重合に際しては、水溶性重合開始剤が必須として選択して使用される。重合開始剤の使用量は、特に制限されないが、全反応性モノマー重量100重量部当たり、0.01～5重量部である。

【0095】重合によって形成される結着樹脂は、重合条件等により任意に調製することができるが、重量平均分子量として、10,000～500,000となる様にするのが好ましい。

【0096】本トナー粒子における着色剤や帯電制御剤、ワックスなどは、前記乳化法トナーの場合と同様で、公知慣用のものを用いることができる。

【0097】懸濁重合時に使用できる、前記分散安定剤としては、一般的には、水溶性高分子化合物が用いられ、例えばポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセ

ルロース、セルロースガム、ラムザンガム等が挙げられる。

【0098】さらには水不溶性で粒径が0.01～5 $\mu$ mの無機微粉末も、懸濁分散安定剤として使用でき、例えばリン酸三カルシウム、タルク、ベントナイト、カオリン、酸化チタン、アルミナ、亜鉛華、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、塩基性ケイ酸マグネシウム、水酸化チタン、水酸化第二鉄、硫酸バリウム、シリカ、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム等が挙げられる。

【0099】これら分散安定剤は、単独使用でもよいし、2種以上の併用でもよい。その使用量は、全反応性モノマー100重量部当たり、通常0.1～10重量部である。

【0100】乳化重合に使用できる前記乳化剤としては、例えばドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウム、ドデシルジフェニルオキシジスルホン酸ナトリウム等のアニオン性界面活性剤、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル等の非イオン性界面活性剤等を挙げることができる。これらは単独使用でもよいし、2種以上の併用でもよい。その使用量は、全反応性モノマー100重量部当たり、通常0.01～5重量部である。

【0101】懸濁重合に当たって、分散安定剤に乳化剤を一部併用してもよいし、乳化重合に当たって、乳化剤に分散安定剤を一部併用してもよい。また、上記分散安定剤や乳化剤に代えて、自己乳化性エポキシ樹脂や自己乳化性ポリウレタン樹脂を用いることもできる。

【0102】重合性単量体、着色剤、分散安定剤及び前記単量体不溶の液媒体、前記液媒体に不溶かつ前記単量体に可溶の重合開始剤を同時に加えて、攪拌して単量体液滴を重合してもよいが、重合性単量体及び着色剤を、例えばボールミルやコロイドミル等で、予め充分に混合して、次いでそれを重合開始剤、分散安定剤を含む前記液媒体に加えて、例えばホモジナイザー、ロータースター式ミキサー、スタティックミキサー等により攪拌を行い、重合性単量体を必須とする単量体液滴を液媒体中に懸濁させ、攪拌を続けながら、所定の粒子径のトナー粒子が形成されるまで重合を行うことが好ましい。

【0103】このような重合を行うに当たって使用できる液媒体としては、蒸留水、イオン交換水等の水その他、例えばトルエン、キシレンもしくはベンゼンの如き、各種の芳香族炭化水素；メタノール、エタノール、プロパノールもしくはブタノールの如き、各種のアルコール類；セロソルブもしくはカルピトールの如き、各種のエーテルアルコール類；アセトン、メチルエチルケトンもしくはメチルイソブチルケトンの如き、各種のケトン類；酢酸エチルもしくは酢酸ブチルの如き、各種のエステル類；またはブチルセロソルブアセートの如き、各

種のエーテルエステル類などが挙げられる。

【0104】尚、いずれの重合方法においても、コア・シェル重合処方、パワーフィード重合処方、グラフト重合処方を採用することにより、粒子の化学構造・層構造等に変化をつけることもできる。上記各発明の各懸濁重合法及び乳化重合法における、反応条件は、特に制限されるものではなく、いずれの方法においても、通常室温～80℃で、15分～24時間である。

【0105】この様にして得られた球形着色樹脂粒子の分散液は、液媒体を除去し、乾燥することにより、容易に球形着色樹脂粒子の粉体を得ることができる。尚、前記分散液中の分散安定剤や乳化剤を除去するために、洗浄を繰り返すことが好ましい。液媒体除去・乾燥工程を実施するに当たっては、球形着色樹脂粒子を分別後、該粒子を乳化法トナーの場合と同様な方法で乾燥すればよい。

【0106】なおトナー粒子の粒度分布を整えるために、必要あれば乳化法トナーの場合と同様な分級操作を行うことができる。

【0107】この様にして得られる体積平均粒径1～6μmの球形トナーを、体積平均粒径20～150μmの樹脂コートキャリアーと混合することにより本発明の静電荷像現像剤とする。

【0108】本発明で使用するキャリアーとしては、鉄粉、フェライト、マグネタイト、およびそれらに各種の樹脂をコーティングしたもの、あるいは樹脂と磁性粉との複合キャリアーなどいずれのものでも良いが、本発明のように小粒径トナーを用いる現像剤では、20～150μm、より好ましくは20～120μm、さらに好ましくは20～80μmの、樹脂コートされた小粒径キャリアーを用いると良好な画像が得られ好適である。

【0109】キャリアーのコート樹脂としては、アクリル樹脂、アクリルスチレン樹脂、シリコン樹脂、含フッ素樹脂およびそれら樹脂の併用、さらにはそれらにシランカップリング剤等を併用したものが市販されており、本発明では現像剤の用途に応じてこれらの中から選択することが好ましい。

【0110】疎水性シリカと疎水性酸化チタンが外添された体積平均粒径1～6μmの球形負極性トナーと、シリコン樹脂がコートされた体積平均粒径20～150μmの略球形キャリアーとからなる現像剤が本発明に格別好適である。

【0111】

【発明の実施形態】本発明は、以下の実施形態を含む。

【0112】1. 結着樹脂と着色剤を含有する球形ブラックトナーと樹脂コートキャリアーからなる静電荷像現像剤において、該球形トナーの体積平均粒径が1～6μmであり、該着色剤がカーボンブラックであってその含有量が結着樹脂と着色剤の合計重量に対し8～20重量%であり、該キャリアーの体積平均粒径が20～150μ

mであることを特徴とする静電荷像現像剤。

【0113】2. 結着樹脂と着色剤を含有する球形カラートナーと樹脂コートキャリアーからなる静電荷像現像剤において、該球形トナーの体積平均粒径が1～6μmであり、該着色剤が有機顔料であってその含有量が結着樹脂と着色剤の合計重量に対し3～20重量%であり、該キャリアーの体積平均粒径が20～150μmであることを特徴とする静電荷像現像剤。

【0114】3. 着色剤が結着樹脂に内包され、球形トナーの平均円形度が0.97以上である上記1、2記載の静電荷像現像剤。

【0115】4. 球形トナーが50%体積粒径/50%個数粒径が1.25以下で、かつ84%体積粒径/16%体積粒径の平方根が1.25以下という粒度分布を有する上記1、2あるいは3記載の静電荷像現像剤。

【0116】5. 球形トナーの結着樹脂がポリエステル樹脂である上記1、2、3あるいは4記載の静電荷像現像剤。

【0117】6. 球形トナーが疎水性シリカと疎水性酸化チタンが外添された負極性トナーである上記1、2、3あるいは4記載の静電荷像現像剤。

【0118】7. 球形トナーが着色剤と非水溶性の結着樹脂を必須成分とする混合物と、水性媒体とを混合し、乳化させて球形着色粒子を形成後、液媒体中に分散している該粒子を乾燥粉体として取り出す方法で得られるトナー粒子である上記1、2、3あるいは4記載の静電荷像現像剤。

【0119】8. 球形トナーが着色剤を分散させた重合性モノマーを、液媒体中で重合させて球形着色粒子を形成後、液媒体中に分散している該粒子を乾燥粉体として取り出す方法で得られるトナー粒子である上記1、2、3あるいは4記載の静電荷像現像剤。

【0120】9. 樹脂コートキャリアーが、シリコン樹脂がコートされた略球形の樹脂コートキャリアーである上記1、2、3あるいは4記載の静電荷像現像剤。

【0121】

【実施例】次に、本発明を参考例、実施例および比較例により、具体的に説明をする。部および%はすべて重量基準である。また水は全て脱イオン水のことである。

【0122】(参考例1)カルボキシル基含有のスチレンアクリル樹脂の合成例

滴下装置、温度計、窒素ガス導入管、攪拌装置及び還流冷却器を備えた3リットルのフラスコに、メチルエチルケトンの667部を仕込み、80℃に昇温してから、下記の単量体類及び重合開始剤からなる混合物を、2時間かけて滴下した。反応は窒素ガス気流下で行った。

スチレン	668部
アクリル酸ブチル	223部
アクリル酸	109部
「パーブチルO」	50部

【0123】ついで、滴下終了してから、3時間毎に3回「パーブチルO」（日本油脂製の重合開始剤）の3部を添加し、さらに4時間反応を継続してから終了した。その後脱溶剤を行い、固形樹脂（R-1）を得た。この樹脂のガラス転移温度は72℃、重量平均分子量は20000、酸価は81であった。

【0124】（参考例2）カルボキシル基含有のスチレン組成1

スチレン	330部
アクリル酸ブチル	216部
アクリル酸	54部
「パーブチルO」	0.6部

【0125】ついで、3時間後から1時間おきに、反応樹脂溶液の約10部をサンプリングし、同量のメチルエチルケトンで希釈し、ガードナー粘度計で粘度を測定した。粘度がP-Qとなる時点で、メチルエチルケトン/イソプロピルアルコールの567/63部を添加し、温

組成2

スチレン	413部
アクリル酸ブチル	133部
アクリル酸	54部
「パーブチルO」	18部

【0126】滴下終了後、3時間毎に3回「パーブチルO」の2部を添加し、さらに4時間反応を継続してから終了した。その後、脱溶剤を行い、固形樹脂（R-2）を得た。この樹脂のガラス転移温度は60℃、重量平均分子量は115000、酸価は70であった。

【0127】（トナー製造例1）樹脂R-2の2000部と、カーボンブラック（キャボット社製ELFTEX 8）の500部とを、ニーダーを使用して1時間混練し、この750部と、樹脂R-2の450部と、樹脂R-1の300部をメチルエチルケトンの1000部に溶解した。次に、得られたカーボン分散樹脂溶液に、ワックス分散体「H808」（中京油脂製のエマルジョン型ワックス、粒子径0.5μm、ワックス含有率30重量%）の150部を添加し、さらに、「アイガー・モーターミル M-250」によって、10分間のあいだ混合、分散させた。ついで、メチルエチルケトンを添加して不揮発分濃度を53%に調整し、ミルベースを作製した。

【0128】このミルベースの566部に対して、1規定水酸化ナトリウム水溶液48部およびイソプロピルアルコール58部及び、水150部を加え、良く混合した後、内温を30℃に保持し、攪拌しながら水43部を滴下し転相乳化させ樹脂粒子を形成させ、さらに30分後に水500部を加えた。

【0129】次に、減圧蒸留によって有機溶剤を除去し、水媒体より樹脂粒子を浮別したのち、当粒子を水中に再分散させた。続いてこの分散液を、1N塩酸水溶液にてPH2.5に調整し、30分間攪拌してから浮過・水洗した後、樹脂粒子を水媒体より分離させウエットケーキとしてから、凍結乾燥し黒色樹脂粒子の粉末を得

#### ンアクリル樹脂の合成例

滴下装置、温度計、窒素ガス導入管、攪拌装置及び還流冷却器を備えた3リットルのフラスコに、メチルエチルケトン/イソプロピルアルコール/水の114/12/24部を仕込んでから、80℃に昇温し、組成1の単量体類及び重合開始剤からなる混合物を一括して仕込み、反応を開始した。

330部
216部
54部
0.6部

度が80℃になってから、組成2に示されるような混合物を1時間にわたって滴下した。なお、この時のモノマー残存率をガスクロマトグラフィーで定量することで1段目の重合率を計算すると、60%であった。

413部
133部
54部
18部

た。

【0130】これをエルボージェット（日鉄鉱業製）を用いて分級し、体積平均粒子径（コールター・マルチサイザーにて測定）が5.0μmで、50%体積粒径/50%個数粒径が1.12、84%体積粒径/16%体積粒径の平方根が1.20という良好な粒度分布のトナー粒子を得た。この粒子を東亜医用電子（株）製フロー式粒子像分析装置FPIP-1000で測定すると平均円形度が0.989の球形であった。また、この粒子を樹脂包埋しマイクロームで切削した断面をTEM（透過型電子顕微鏡）で観察したところ、カーボンブラックは粒子に内包されて均一に分散していた。

【0131】このトナー粒子100部に、トリフロロプロピルトリメトキシシラン10重量%表面処理した疎水性酸化チタン（一次粒子径約15nm）の0.5部および疎水性シリカWacker HDK SLM50650の1.0部をヘンシェルミキサーを使用して外添し粉体トナー1を調製した。

【0132】（トナー製造例2）カーボンブラックの含有量を12%に変えて、トナー製造例1と同様な操作により、体積平均粒径が4.1μm、50%体積粒径/50%個数粒径が1.13、84%体積粒径/16%体積粒径の平方根が1.21という良好な粒度分布のトナー粒子を得た。このトナー粒子は平均円形度が0.989の球形で、粒子断面をTEM観察したところ、カーボンブラックは粒子に内包されて均一に分散していた。このトナー粒子100部に、トナー製造例1と同じ疎水性酸化チタンおよび疎水性シリカをそれぞれ0.8部、2.0部外添し粉体トナー2を調整した。

【0133】（トナー製造例3）カーボンブラックの含

有率を6%とした以外は、トナー製造例1と同様な操作により、体積平均粒径が $5.0\mu\text{m}$ 、50%体積粒径/50%個数粒径が1.09、84%体積粒径/16%体積粒径の平方根が1.18という良好な粒度分布を有するトナー粒子を得た。平均円形度は0.989で、TEM観察から、カーボンブラックは粒子に内包されて均一に分散していた。この粒子に、トナー製造例1と同じ外添を施して粉体トナー3を調製した。

【0134】(トナー製造例4)トナー製造例1のミルベース566部に対して、1規定水酸化ナトリウム水溶液52部およびイソプロピルアルコール75部及び、水130部を加え、良く混合した後、内温を $30^{\circ}\text{C}$ に保持し、攪拌しながら水50部を滴下し転相乳化させた以外はトナー製造例1と同様な操作により、体積平均粒径が $7.8\mu\text{m}$ で、50%体積粒径/50%個数粒径が1.10、84%体積粒径/16%体積粒径の平方根が1.21という良好な粒度分布を有するトナー粒子を得た。平均円形度は0.989の球形で、この粒子断面をTEMで観察したところ、カーボンブラックは粒子に内包されて均一に分散していた。

【0135】この粒子100部に、トナー製造例1で用いた疎水性酸化チタン0.3部および疎水性シリカWacker HDK SLM50650の0.5部をヘンシェルミキサーを使用して外添し粉体トナー4を調製した。

【0136】(トナー製造例5)トナー製造例1で作製したミルベースを脱溶剤して固形物としてから粉碎し、次いで乾式分級機を用いて分級し、体積平均粒径が $5.3\mu\text{m}$ 、50%体積粒径/50%個数粒径が1.34、84%体積粒径/16%体積粒径の平方根が1.32という粒度分布を有する、平均円形度0.941の不定形のトナー粒子を得、これにトナー製造例1と同じ外添を施して粉体トナー5を調製した。

【0137】(トナー製造例6)カーボンブラックに替えてキナクリドン顔料TONER MAGENTA E-02(ヘキストインダストリー社製)を用い、このマゼンタ顔料の含有率を6%とした以外はトナー製造例1と同様な操作により、体積平均粒径が $5.1\mu\text{m}$ で、50%体積粒径/50%個数粒径が1.09、84%体積粒径/16%体積粒径の平方根が1.18という良好な粒度分布を有するマゼンタトナー粒子を得た。平均円形度は0.988で、TEM観察から、マゼンタ顔料は粒子に内包されて均一に分散していた。この球形樹脂粒子に、トナー製造例1と同じ外添を施して粉体トナー6を調製した。

【0138】(トナー製造例7)酸価4、重量平均分子量12000、ガラス転移温度 $61^{\circ}\text{C}$ 、 $100^{\circ}\text{C}$ における熔融粘度が40000ポイズであるポリエステル樹脂1200部に、メチルエチルケトン800部を加えて溶解した樹脂溶液に、フタロシアニン顔料「KetBlue

e 123」(大日本インキ化学工業製)76.5部を加えて攪拌混合して十分に分散した。分散終了後メチルエチルケトンを添加して固形分含有量を50%に調整した。

【0139】この混合物200部に、メチルエチルケトン50部、1規定アンモニア水3.5部を加え、攪拌しながら水225部を一度に添加し転相乳化させ、球形青色樹脂粒子を形成した。希釈水として水150部と、分散安定性を増すために1規定アンモニア水4部を添加した。

【0140】次いで、減圧蒸留により有機溶剤を除去してから、1規定塩酸水溶液を加えてPHを2.5とした。これを濾過・水洗して得られたウエットケーキを、減圧下に攪拌しながら加熱乾燥して、ポリエステル樹脂を結着樹脂とする球形青色粒子を得た。

【0141】この粉体を分級し、体積平均粒径が $5.2\mu\text{m}$ で、50%体積粒径/50%個数粒径が1.11、84%体積粒径/16%体積粒径の平方根が1.19という良好な粒度分布を有する青色トナー粒子を得た。これは平均円形度が0.990の球形で、この粒子の断面をTEMで観察したところ、フタロシアニン顔料は粒子に内包されて均一に分散していた。

【0142】この粒子に、トナー製造例1と同様な外添を施し粉体トナー7を調製した。

【0143】(トナー製造例8)フタロシアニン顔料の含有率を2.5%に変えた以外は、トナー製造例7と同様な操作により、体積平均粒径が $5.1\mu\text{m}$ で、50%体積粒径/50%個数粒径が1.12、84%体積粒径/16%体積粒径の平方根が1.12という良好な粒度分布を有するシアントナー粒子を得た。これは平均円形度が0.990の球形で、この粒子断面をTEMで観察したところ、フタロシアニン顔料は粒子に内包されて均一に分散していた。この粒子に、トナー製造例1と同様な外添を施し粉体トナー8を調整した。

【0144】(トナー製造例9)トナー製造例7で使用したポリエステル樹脂940部とフタロシアニン顔料60部を熔融混練してから、粉碎し、次いで乾式分級機を用いて分級し、体積平均粒径が $5.3\mu\text{m}$ 、50%体積粒径/50%個数粒径が1.34、84%体積粒径/16%体積粒径の平方根が1.32という粒度分布を有する平均円形度0.943の不定形の青色樹脂粉体を得、これにトナー製造例1と同じ外添を施して粉体トナー9を調整した。

【0145】(実施例1, 2, 3, 4)粉体トナー1, 2, 6, 7の各3部と、体積平均粒径が $80\mu\text{m}$ で略球形のシリコン樹脂被覆のフエライトキャリアー97部とを混合し、それぞれ二成分現像剤1, 2, 6, 7とした。

【0146】(比較例1, 2, 3, 4, 5)粉体トナー3, 4, 5, 8, 9の各3部と、体積平均粒径が $80\mu$

mで略球形のシリコン樹脂被覆のフエライトキャリアー97部とを混合し、それぞれ二成分現像剤3、4、5、8、9とした。

【0147】(現像剤の評価試験)前記で作製した9種の現像剤を市販の複写機(リコーマジオMF-530)に充填し、電子写真学会テストチャートNo.1-Tを複写し、その画像品質を次のようにして評価した。解像度は同チャート複写紙の細線パターンの識別レベルから判定し、階調性は同チャート複写紙の階調性パターンの識別レベルから判定し、カブリは同チャート複写紙の非印字部を目視で判定し、画像濃度は同チャート複写紙のソリッド(Solid)部をマクベス濃度計を使用して測定した。また、別の5%デューティ(Duty)のテストパターンを1000枚複写したときのトナー消費量を測定した。

これらの結果を黒色トナーについては表-1に、カラートナーについては表-2にまとめた。

【0148】実施例では、いずれも画像品質に優れ、またトナー消費量が大幅に低減している。比較例2は使用しているトナー粒子の体積平均粒径が大きいいためトナー消費量が多い。比較例3及び比較例5は粉碎法による非球形のトナー粒子を用いているためトナー消費量が多く、カブリが発生し、画像濃度がやや低い。また比較例1および比較例4ではトナー消費量は少ないが、トナー粒子の着色剤含有率が低いいため、画像濃度が低くなっている。

【0149】

【表1】

	使用した 現像剤	トナー 消費量	カブリ	解像性	階調性	画像濃度
実施例1	現像剤1	10.1	なし	+	+	1.60
実施例2	現像剤2	8.5	なし	+	+	1.45
比較例1	現像剤3	10.2	なし	+	+	1.30
比較例2	現像剤4	19.8	なし	標準	標準	1.56
比較例3	現像剤5	15.1	あり	0	0	1.33

【0150】

【表2】

実施例3	現像剤6	10.5	なし	+	+	1.47
実施例4	現像剤7	11.7	なし	+	+	1.50
比較例4	現像剤8	11.9	なし	+	+	1.24
比較例5	現像剤9	16.3	あり	0	0	1.33

【0151】

トナー消費量：印刷1000枚当たりの量(g)

解像性、階調性で、+は標準より優れる、0は標準と同等程度、の意。比較例2の現像剤を標準に用いた。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

FI

G03G 9/08

381

384

9/10

351

352